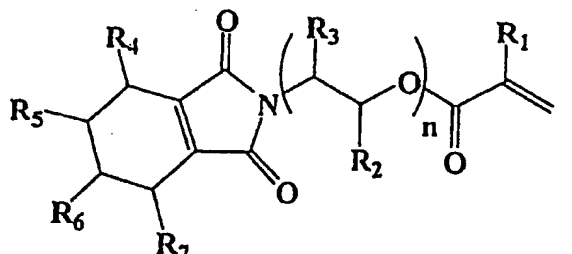
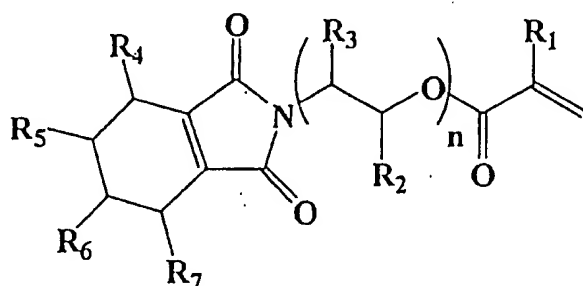




<p>(51) 国際特許分類6 C07D 209/48, C08F 220/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/58912</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月30日(30.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02737</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月19日(19.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/180614 1997年6月20日(20.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)(JP/JP) 〒105-8419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 岡崎栄一(OKAZAKI, Eiichi)(JP/JP) 実松徹司(JITSUMATSU, Tetsuji)(JP/JP) 〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 名古屋総合研究所内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 井出正威(IDE, Masatake) 〒102-0075 東京都千代田区三番町7-1 朝日三番町プラザ403号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>
<p>(54) Title: NEW ACRYLATES AND ACTINIC RADIATION-CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING THEM</p> <p>(54) 発明の名称 新規なアクリレート及び該アクリレートを使用した活性エネルギー線硬化型組成物</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <p>(57) Abstract New imido (meth)acrylates of general formula (I), wherein R_1, R_2 and R_3 may be the same or different and each represents H or CH_3; R_4 to R_7 may be the same or different and each represents H or C_mH_{2m+1} (in which m is 1 to 6); and n represents 1 to 4, and actinic radiation-curable compositions prepared from them, easily cured by the irradiation with actinic radiations, particularly ultraviolet rays, to form cured compositions excellent in weather resistance, abrasion resistance and adhesion to a base, and free from the problem of odor.</p>		

(57)要約

本発明は下記式で表される新規なイミド(メタ)アクリレート及びそれを原料とする活性エネルギー線の照射により容易に硬化し、特に紫外線の照射においても容易に硬化し、さらに得られる硬化物が耐候性に優れ、又臭気の問題がなく、さらには硬化物の耐摩耗性及び基材に対する密着性に優れる活性エネルギー線硬化型組成物に関するものである。



[但し、式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 はH又は CH_3 であり、1分子中の R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ同一でも異なっても良い。 $R_4 \sim R_7$ はH又は C_mH_{2m+1} で、 $m=1 \sim 6$ であり、1分子中の $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ同一でも異なっても良い。又 $n=1 \sim 4$ である。]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

新規なアクリレート及び該アクリレートを使用した活性エネルギー線硬化型組成物

技術分野

本発明は、新規なアクリレート並びに該アクリレートを原料とする電子線及び紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能な組成物、即ち活性エネルギー線硬化型組成物に関するものであり、該組成物からは塗膜や成型品を誘導することができ、これらの塗膜や成型品は耐候性及び耐摩耗性に優れるものであるため、本発明の組成物はコーティング剤、接着剤及び成形材料等に利用することができるものである。即ち、本発明は、塗料、接着剤及びプラスチック成形技術に属するものである。

背景技術

活性エネルギー線硬化型組成物は、その速硬化性により、従来の溶剤型樹脂組成物と比較して乾燥に要するエネルギーと時間を大幅に減らすことができるだけでなく、乾燥装置等が不要なため省スペース化を図ることができ、さらに該組成物は溶剤の使用量が少量で済むか又は全く使用しないでも良いというものであるため、地球環境にやさしい材料として年々使用量が増えてきている。

さらに近年は、活性エネルギー線硬化型組成物は、より様々な分野へと使用範囲が広がっており、それらの分野で要求される性能は、従来からその原料として使用されているオリゴマーやモノマーだけの組み合わせでは、達成できない場合が出てきている。

一方、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等から製造されるプラスチック成形品は、軽量で耐衝撃性に優れている上、成形加工が容易であ

る等の種々の利点を有しており、多くの分野で使用されている。しかしながら、これらのプラスチック成型品はその表面の耐摩耗性が不足しているため、表面に損傷を受けやすく、耐摩耗性の向上が望まれている。又、これら成型品は、自動車部品等の様に屋外で使用されることもあり、耐候性も強く要求されている。

耐摩耗性を改善するため、これらプラスチック成形品の表面を、紫外線硬化型組成物で被覆する方法も検討されているが、今までに知られているものは、耐摩耗性やプラスチックとの密着性が不充分であることがあるうえ、これらの性能がある程度満足行く場合でも、多くの場合耐候性に問題が存在している。

即ち、活性エネルギー線硬化型組成物の大部分を占める、アクリレートを主成分とする紫外線硬化型組成物の場合、紫外線により硬化させるためには、紫外線の照射により活性ラジカルを発生させる光重合開始剤を組成物中に配合する必要がある。しかしながら、当該光重合開始剤は、組成物の硬化後の硬化物中にも残存してしまうため、得られる硬化物の耐候性を悪化させ、着色や退色、塗膜の剥がれやクラック等が発生するため、紫外線硬化型組成物は、耐候性が要求される用途には不十分なものであった。又、硬化後に硬化物中に存在する、光重合開始剤の分解物は、硬化物の臭気の原因となる場合があった。

また、紫外線吸収剤、光安定剤及び酸化防止剤等の耐候性向上剤を配合することにより、組成物の耐候性を改良することが試みられているが、その効果は不十分であり、さらには耐候性向上剤が硬化反応を抑制し、組成物の紫外線硬化性を低下させ、生産性を低下させてしまうという問題も有している。

最近、N-置換マレイミド化合物に光重合開始剤の働きをするということが見出され、ビニルエーテルやアクリレートに光重合開始剤なしに、紫外線により重合させたことが報告されている [Sonny Jonssonら、ラドテック 95 ユーロッパ、予講集 (アカデミックデイ) 34頁]。

このN-置換マレイミド化合物の光重合開始機能は、従来の光重合開始剤と異なり優れたものであるが、それらのマレイミド化合物は、固体で且つ融点も高いことが多いため取り扱い難く、又液状で使用するためにはアクリレートに溶解させて使用する必要があるが、マレイミド化合物はアクリレートに対する溶解度が低い場合があり、この場合にはマレイミド化合物の配合量を増やすと析出してしま

うという問題点があり、限られた配合の硬化型組成物しか製造することができず、種々の用途において要求される物性に応じて組成物の配合を変更する場合には、目的の物性を満足できないことがあった。

さらに、このマレイミド化合物は低分子量化合物であり、硬化型組成物において光重合開始剤としての機能を有する成分として配合された場合において、硬化物に結合されずに残存すると、硬化物の特性を低下させるという問題点も有している。

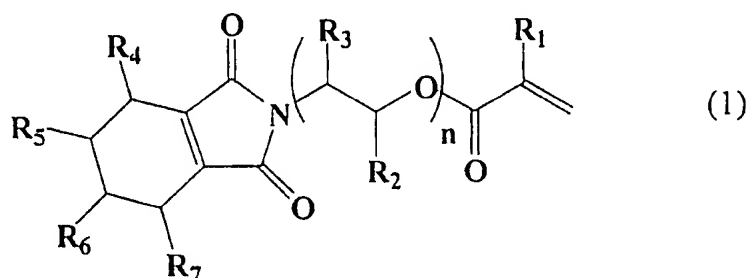
さらに、このマレイミド化合物は、無水マレイン酸とアミンの付加反応とそれに引き続いて脱水反応することにより一般に製造されるが、当該製造方法は収率が低く、これは原料無水マレイン酸の不飽和基の副反応に起因するためであり、当該不飽和基を保護して合成する方法等も提案されているが(特開平2-268155)、脱保護反応という工程が増え、簡単に合成できない等の問題も有しているものである。

本発明らは、これらの知見を基に、原料の製造が容易であり、活性エネルギー線の照射により容易に硬化し、特に紫外線の照射においても容易に硬化し、さらに得られる硬化物が耐候性に優れ、又臭気の問題がなく、さらには硬化物の耐摩耗性及び基材に対する密着性に優れる硬化型組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

発明の開示

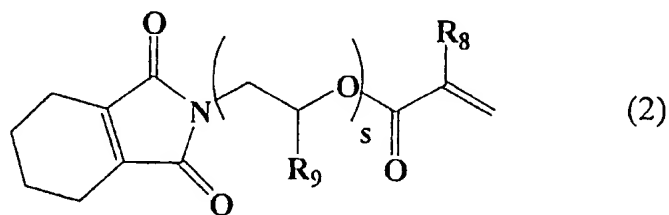
本発明者らは、種々の検討を重ねた結果、新規なN-置換マレイミド化合物、即ちイミドアクリレートが上記問題点を解消するものであることを見だして本発明を完成したのである。

即ち、本発明は、下記式(1)で表されるイミドアクリレートに関するものである。



〔但し、式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 はH又は CH_3 であり、1分子中の R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ同一でも異なっても良い。 $R_4 \sim R_7$ はH又は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で、 $m=1 \sim 6$ であり、1分子中の $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ同一でも異なっても良い。又 $n=1 \sim 4$ である。〕

特に、本発明は上記式における $R_4 \sim R_7$ がHである下記式(2)で表されるイミドアクリレートに関するものである。



〔但し、式において、 R_8 及び R_9 はH又は CH_3 であり、1分子中の R_8 及び R_9 は、それぞれ同一でも異なっても良い。又 $s=1 \sim 4$ である。〕

また、本発明は上記イミドアクリレートまたは上記イミドアクリレートとその他のエチレン性不飽和結合を有する化合物を構成単量体単位とする重合体に関するものである。

さらに、本発明は上記イミドアクリレートまたは上記重合体を有効成分とする活性エネルギー線硬化型組成物に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書においては、正確を期すためにアクリレート及びメタクリレート(メタ)アクリレートと、アクリル酸及びメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と、アクリロイル基及びメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と総称して表す。

○ イミド(メタ)アクリレート

本発明のイミド(メタ)アクリレートは、上記式(1)で表される化合物である。

$R_4 \sim R_7$ において、 m が6を超えるものは、組成物の硬化性が低下し、又得られる硬化物の強度も低下してしまい、さらに、 n が4を超えるものは、分子中のイミド部位濃度が低下して硬化性が低下してしまい、本発明が目的とする活性エネルギー線硬化型組成物を得るには不適當なものである。

得られる組成物の硬化性及び得られる硬化物の強度等に優れることから、それらの中でも、式(1)において、 $R_3 \sim R_7$ がHの化合物に相当する、式(2)で表されるイミド(メタ)アクリレートが好ましい。

本発明のイミド(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線により容易に硬化するもので、さらには紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を殆どの場合必要せず、そうでない場合でも少量の光重合開始剤の配合で実用上充分な硬化速度で硬化し、その硬化物は実用上充分な物性を有する上、耐候性にも優れるのである。

本発明のイミド(メタ)アクリレートは、一工程で製造することが可能で、N-ヒドロキシアルキルテトラヒドロフタルイミド誘導体と(メタ)アクリル酸との脱水縮合物反応により容易に得ることができる。

製造方法を詳説すると、N-ヒドロキシアルキルテトラヒドロフタルイミド誘導体、(メタ)アクリル酸及び酸触媒を、トルエン等の有機溶媒中に溶解させ、加熱攪拌する方法等が挙げられる。

酸触媒としては、硫酸及びp-トルエンスルホン酸等が挙げられる。酸触媒の割合としては、使用する原料に応じて適宜設定すれば良いが、好ましくは反応混合物中に0.1～5重量%である。又、反応温度も、使用する原料に応じて適宜設定すれば良いが、好ましくは60～150℃である。本反応は脱水反応であり、反応で生成する水を反応系から除くことが好ましいことから、より好ましくは使用する溶媒の沸点以上の温度で反応させる。この場合、得られるイミド(メタ)アクリレートの重合を防止するため、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を添加することが好ましい。

さらにこの製造方法で使用される、原料のN-ヒドロキシアルキルテトラヒドロ

フタルイミド誘導体は、無水3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸誘導体とアミノアルコール類の付加反応とそれに引き続いて脱水反応することにより、不飽和基を保護することなく、一工程で合成でき、定量的に反応が進行する。製造方法としては、無水3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸誘導体とアミノアルコール類を、トルエン等の有機溶媒中に溶解させ、加熱攪拌する方法等が挙げられる。当該反応では、特に触媒を添加することなく反応が進行するが、必要に応じて、硫酸及びp-トルエンスルホン酸等を添加することもできる。又、反応温度は、使用する原料に応じて適宜設定すれば良いが、好ましくは60～150℃であり、本反応は脱水反応であり、反応で生成する水を反応系から除くことが好ましいことから、より好ましくは使用する溶媒の沸点以上の温度である。

本発明のイミド(メタ)アクリレートは、シクロヘキシル環と(メタ)アクリロイル基を有する化合物であるので、(メタ)アクリレートに対する溶解性にも優れ、その硬化物は、原料イミド(メタ)アクリレートに由来するシクロヘキシル基により適度な疎水性を有するため、耐候性、特に高湿度条件における耐候性に優れたものとなる。さらに又、イミド(メタ)アクリレートのイミド基単位が高極性であるため、その硬化膜は種々の合成樹脂成型品への密着性に優れ、又硬化物は耐摩耗性及び耐候性に優れたものとなる。

イミド(メタ)アクリレートは、以下の文献及び特許に記載されている方法により合成することもできる。

- ・加藤清ら、有機合成化学協会誌30(10), 897, (1972)
- ・Javier de Abajo ら、Polymer, vol 33(5), (1992)
- ・特開昭56-53119号
- ・特開平1-242569号

○ イミド(メタ)アクリレートを構成単量体単位とする重合体

本発明のイミド(メタ)アクリレートは、その単独重合又はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物との共重合で、硬化性を有する重合体(以下これらをイミド重合体という)とすることができ、それも活性エネルギー線硬化型組成物の原料とすることができる。

イミド重合体は、上記イミド(メタ)アクリレートと同様のマレイミド基を有す

ることから、前記イミド(メタ)アクリレートと同様に、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらには紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を殆どの場合必要せず、そうでない場合でも少量の光重合開始剤の配合で実用上十分な硬化速度で硬化し、その硬化物は実用上十分な物性を有する上、耐候性にも優れるのである。

イミド(メタ)アクリレートと共重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、例えば、スチレン及び α -メチルスチレン等のエチレン性不飽和二重結合を有する芳香族化合物、(メタ)アクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のマイケル付加反応生成物である2量体以上のオリゴマー、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、並びに(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式アルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート等の置換アリール(メタ)アクリレート；2-メトキシエチル(メタ)アクリレート及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシ(メタ)アクリレート；イソボロニル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート； ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びコハク酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

イミド重合体の数平均分子量としては、500～500,000のものが好ましく、より好ましくは1,000～100,000であり、特に好ましくは1,000～50,000である。尚、本発明において、数平均分子量及び重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(以下GPCと略す)により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

イミド重合体のより好ましいものとしては、式(2)で表されるイミド(メタ)ア

クリレート単重合体若しくは又は炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート又はスチレンとの共重合体で数平均分子量が1,000～100,000、好ましくは1,000～50,000のものである。

共重合体におけるそれぞれの単量体の構成割合としては、炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレートの場合、イミド(メタ)アクリレート：アルキル(メタ)アクリレート＝1～9：9～1のモル比であり、スチレンの場合は、イミド(メタ)アクリレート：スチレン＝2～5：8～5のモル比である。

イミド重合体は、種々の方法で製造可能であり、従来の重合方法に従って原料単量体を重合したもので良く、具体的には、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。これら重合法の中でも、溶液重合法が、乳化剤を使用する必要がなく、得られる重合体を耐候性に優れるもとすることができるため好ましい。

溶液重合法を採用する場合の具体的な方法としては、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解し、熱重合開始剤を添加し、加熱撹拌する方法等が挙げられる。この場合、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、メタノール及びジメチルホルムアミド等が挙げられる。

熱重合開始剤としては、熱によりラジカル種を発生する過酸化物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、1-ブチルヒドロペルオキシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられ、アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられ、レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩等が挙げられる。熱重合開始剤の配合割合は、使用する原料単量体及び目的とする重合体の分子量等に応じて適宜設定すれば良く、具体的には反応混合物中に0.01～5重量%が好ましい。

連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、キサントゲン酸ジスルフィド、ジアソチオエーテル及び2-プロパノール等が挙げられる。

反応温度は、使用する原料単量体、熱重合開始剤及び目的とする重合体の分子量等に応じて適宜設定すれば良く、具体的には50～150℃が好ましい。

○ 活性エネルギー線硬化型組成物

本発明のイミド(メタ)アクリレート及びイミド重合体は、それ自身硬化性を有するものであるが、これを用いて優れた活性エネルギー線硬化型組成物を得るためには、下記のような(メタ)アクリレート〔以下単に(メタ)アクリレートという〕と併用するのが好ましい。

(メタ)アクリレートを併用した活性エネルギー線硬化型組成物中のイミド(メタ)アクリレート及びイミド重合体の含有量は5～95重量%であることが好ましく、より好ましくは5～50重量%である。イミド(メタ)アクリレート又はイミド重合体の含有量が5重量%より少ないと、硬化性が劣ったり、硬化物の強度が十分でなくなってしまう、又この量が95重量%より多いと、硬化物の硬度、引張強度及び耐摩耗性が不十分となる。

○ (メタ)アクリレート

本発明において、イミド(メタ)アクリレート又はイミド重合体と共に用いられる(メタ)アクリレートは、モノマー及びオリゴマーに分類されるいずれもが挙げられる。

オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート及びエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物のアクリレート類及びそのハロゲン核置換体；エチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート；イソシアヌール酸のアルキレンオキサイド付加物のジ又はトリ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)ア

クリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオール(メタ)アクリレート、並びにこれらポリオールのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリオールと有機ポリイソシアネート反応物に対して、さらにヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させた反応物等が挙げられる。ここで、ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール及びポリエステルポリオール等がある。低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール又は/及びポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との脱水縮合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物等のポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分とからの反応物等が挙げられる。

エポキシアクリレートは、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加反応させた

もので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート及びポリエーテルのジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付物等が挙げられる。

これらの(メタ)アクリレートのなかでは、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するものが、得られる硬化物の硬度及び耐摩耗性に優れるため好ましい。又、(メタ)アクリレートとして、脂肪族及び脂環族の化合物を使用することが、芳香族環を有する化合物に比べ耐候性及び硬化性に優れるため好ましい。

○ 光重合開始剤

本発明のイミド(メタ)アクリレート又はイミド重合体を含有する組成物は、活性エネルギー線照射により硬化するもので、紫外線による硬化においても、光重合開始剤の配合なしに問題なく硬化するものであるが、さらなる硬化性の向上を目的として、耐候性を損なわない範囲で光重合開始剤を配合することができる。

光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン等のアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び2-アミルアントラキノン等のアントラキノン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2,4-ジイソビルチオキサントン等のチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン、並びにキサントン等がある。

これら光重合開始剤は、単独で使用することも、安息香酸系、アミン系等の光重合開始促進剤と組み合わせて使用することもできる。

これら光重合開始剤の好ましい配合割合は、組成物100重量部に対して5重量部以下で、より好ましくは2重量部以下である。

○ 耐候性向上剤

本発明のイミド(メタ)アクリレートを含む組成物及びイミド重合体を含有する組成物には、さらなる耐候性の向上を目的として、紫外線吸収剤、光安定剤及び酸化防止剤等から選択される1種以上の耐候性向上剤を配合することもできる。

紫外線吸収剤としては、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系及びベンゾエート系の光安定剤等が挙げられる。ヒンダードアミン系の光安定剤としては、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート及び2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)等が挙げられる。ベンゾエート系の光安定剤としては、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

酸化防止剤としては、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]及び1,6-ヘキサジオール-ビス[3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のヒンダードフェノール系の酸化防止剤等が挙げられる。

耐候性向上剤の好ましい配合割合としては、組成物100重量部に対して、0.01~5重量部である。この割合が0.01重量部に満たないと、耐候性向上剤を配合した効果が得られず、他方5重量部を超えると、組成物の硬化性が低下したり、得られる組成物の硬化物の耐摩耗性が低下する場合がある。

○ 使用方法

本発明の組成物は、塗料その他のコーティング剤、印刷インキ、接着剤、充填剤及び成形材料等の各種用途に使用できる。特に、構成成分のイミド(メタ)アクリレートのイミド基部分が高極性であるため、種々のプラスチックへの密着性に優れる上、又耐摩耗性及び耐候性に優れるため、プラスチックハードコートの使用、及び耐摩耗性及び耐候性に優れることから成形材料の用途により好ましく使用することができる。

本発明の組成物の使用方法としては、例えばコーティング剤、印刷インキ及び

接着剤等の用途の場合には、適用される基材に対して、通常の塗装方法により塗布した後、紫外線及び電子線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化させる方法等、又充填剤及び成形材料等の用途の場合には、所定の型枠に組成物を注入し、これに活性エネルギー線を照射することにより硬化させる方法等の一般的な方法が採用できる。活性エネルギー線の照射方法も、従来活性エネルギー線硬化型組成物の硬化方法として知られている一般的な方法を採用すれば良い。

本発明の組成物を、コーティング材、印刷インキ及び接着剤等の用途において使用する場合に適用できる基材としては、紙、木材、金属及びプラスチック等の種々の基材が可能であるが、前記の通り、本発明の組成物は特にプラスチック基材に好ましく適用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、以下において、%は重量%を、部は重量部を意味する。

尚、実施例1～15において、屈折率はアッペ屈折率計を用いて測定し、比重は、JISK-6835に従い測定した。尚、屈折率及び比重は、25℃における値を示した。又、 ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRは、日本電子(株)製JNM-EX270型を使用し、IRは、ニコレー(株)製MAGNA 750 II型FT-IRを使用して測定した。

○ 実施例1

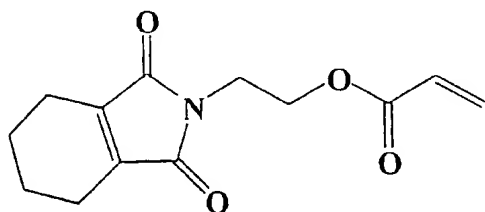
攪拌器、冷却管及び水分離器(ディーンスタークトラップ)を備えたフラスコに、無水3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸15.2g(1.0モル)及びトルエン200gを仕込み、50℃に加熱して前記酸無水物をトルエンに溶解させた後、2-アミノエタノール61.1g(1.0モル)を10分かけて滴下し、その後120℃で3時間攪拌しつつ、生成する水を共沸脱水したところ、18gの水が脱水された。

40℃に冷却後、当該フラスコにアクリル酸79.3g(1.1モル)、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.12g及び硫酸7.5gを加え、120℃で3時間攪拌しつつ、生成する水を共沸脱水したところ、さらに18gの水が脱水された。

冷却後、反応液に200gの10% NaOH水溶液を注ぎ、30分間攪拌した。その後、分液ロートへ反応液を移し、水層を分離除去して合成触媒及び過剰のアクリル酸を除いた。

アルカリ洗浄後のトルエンを含む反応液をフラスコに移し、溶剤を減圧で留去することにより、下記式で示される化合物205g得た。粘度は、890 mPas/25℃であったが、室温で保存すると徐々に固体となった(融点50℃)。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 及び R_9 がHで、 $s=1$ の化合物であり、これをA-1という。A-1の同定データは、以下の通りであった。



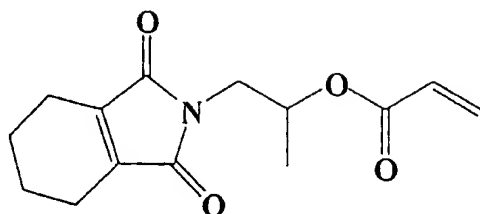
A-1 (白色固体、m. p. 50℃、屈折率1.517、比重1.199)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.65-1.90 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 2.25-2.45 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.80 (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, t), 4.30 (2H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-$, t), 5.85 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d), 6.10 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, dd), 6.40 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 19.9, 21.2, 36.3, 61.8, 127.9, 131.1, 141.6, 165.7, 170.6; IR (KBr) 2943, 1769, 1708, 1633, 1435, 1399, 1369, 1187, 1017, 986, 812cm^{-1} .

○実施例2

実施例1において、エタノールアミンを1-アミノ-2-プロパノール75.1g(1.0モル)に変更した以外は実施例1と同様に反応及び後処理を行い、下記式で示される化合物220g得た。粘度は1040 mPas/25℃であった。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 がHで、 R_9 が CH_3 で、 $s=1$ の化合物であり、これをA-2という。A-2の同定データは以下の通りであった。



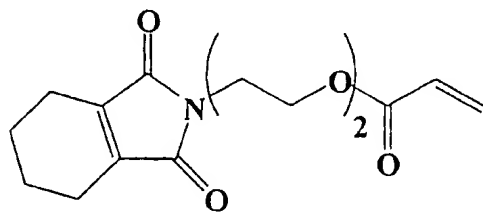
A-2 (淡黄色液体、粘度1040mPas/25℃、屈折率1.511、比重1.171)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.25 (3H, $-\text{CH}_3$, d), 1.70-1.95 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$ H_2- , m), 2.25-2.45 (4H, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.70 (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, m), 5.15 (H, $-\text{CO}_2-\text{CH}-$, m), 5.85 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d), 6.10 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, dd), 6.40 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 17.9, 20.3, 21.6, 41.9, 69.3, 128.9, 131.2, 141.9, 165.9, 171.2; IR(neat) 2941, 1767, 1710, 1637, 1619, 1429, 1401, 1294, 1270, 1194, 1050, 1028, 911, 810 cm^{-1} .

○実施例 3

実施例 1 において、エタノールアミンを2-(2-アミノエトキシ)エタノール105.1g(1.0モル)に変更した以外は実施例 1 と同様に反応及び後処理を行い、下記式で示される化合物230g得た。粘度は246mPas/25℃であった。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 及び R_9 がHで、 $s=2$ の化合物であり、これをA-3という。A-3の同定データは以下の通りであった。



A-3 (淡黄色液体、粘度370mPas/25℃、屈折率1.511、比重1.190)

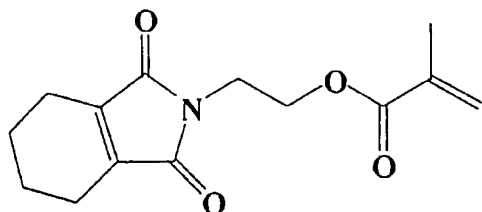
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.70-1.95 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 2.25-2.40 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.70 (6H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, m), 4.15 (2H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-$, m), 5.85 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d), 6.15 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, dd), 6.45 (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, d).

=CH-, d); ^{13}C -NMR (67.8MHz, CDCl_3) δ 19.8, 21.2, 36.4, 63.5, 68.0, 68.1, 128.1, 130.7, 141.4, 165.8, 170.8; IR(neat) 2943, 2865, 1767, 1707, 1636, 1620, 1432, 1401, 1356, 1296, 1271, 1194, 1130, 1068, 1018, 987, 811 cm^{-1} .

○実施例 4

実施例 1 において、アクリル酸をメタクリル酸 86.1g(1.0モル)に変更した以外は実施例 1 と同様に反応及び後処理を行い、で示される化合物 210g得た。粘度は 395 mPas/25℃であった。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 が CH_3 で、 R_9 が H で、 $s=1$ の化合物であり、これをM-1という。M-1の同定データは以下の通りであった。



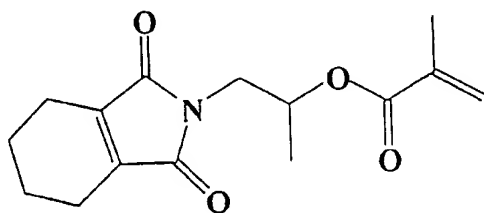
M-1 (淡黄色液体、粘度395mPas/25℃、屈折率1.514、比重1.175)

^1H -NMR (270MHz, CDCl_3) δ 1.65-1.85 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 1.95 (3H, CH_3 , s), 2.25-2.45 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.80 (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, t), 4.30 (2H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-$, t), 5.60 (1H, $\text{CH}_2=\text{C}-$, s), 6.10 (1H, $\text{CH}_2=\text{C}-$, s); ^{13}C -NMR (67.8M Hz, CDCl_3) δ 18.0, 19.8, 21.1, 36.3, 62.0, 125.9, 135.7, 141.5, 166.8, 170.6; IR(neat) 2944, 1771, 1709, 1637, 1431, 1397, 1365, 1319, 1295, 1167, 1017, 993, 944, 816, 739, 716 cm^{-1} .

○実施例 5

実施例 2 において、アクリル酸をメタクリル酸 86.1g(1.0モル)に変更した以外は実施例 2 と同様に反応及び後処理を行い、下記式で示される化合物 220g得た。粘度は 1202 mPas/25℃であった。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 及び R_9 が CH_3 で、 $s=1$ の化合物であり、これをM-2という。M-2の同定データは以下の通りであった。



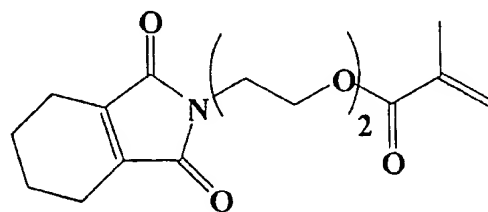
M-2 (淡黄色液体、粘度1202mPas/25℃、屈折率1.507、比重1.148)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.25 (3H, $-\text{CH}_3$, d), 1.70-1.90 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 1.95 (3H, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, s), 2.25-2.45 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.70 (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, m), 5.15 (1H, $-\text{CO}_2-\text{CH}-$, m), 5.60 (1H, $\text{CH}_2=\text{C}-$, s), 6.10 (1H, $\text{CH}_2=\text{C}-$, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 17.4, 18.0, 19.8, 21.1, 41.4, 68.9, 125.6, 136.1, 141.4, 166.6, 170.6; IR(neat) 2939, 1767, 1713, 1637, 1450, 1430, 1400, 1384, 1322, 1292, 1169, 1127, 1029, 947, 912, 814, 744, 719 cm^{-1} .

○実施例 6

実施例 3 において、アクリル酸をメタクリル酸 86.1g(1.0モル)に変更した以外は実施例 3 と同様に反応及び後処理を行い、下記式で示される化合物 225g得た。粘度は246mPas/25℃であった。

当該化合物は、式(2)において、 R_8 が CH_3 で、 R_9 が H で、 $s=2$ の化合物であり、これを M-3 という。M-3 の同定データは以下の通りであった。



M-3 (淡黄色液体、粘度246mPas/25℃、屈折率1.508、比重1.167)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.70-1.90 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 1.95 (3H, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$, s), 2.25-2.40 (4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, m), 3.65 (6H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, -O

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, m), 4.15 (2H, $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-}$, m), 5.60 (1H, $\text{CH}_2=\text{C-}$, s), 6.10 (1H, $\text{CH}_2=\text{C-}$, s)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 18.1, 19.8, 21.1, 36.5, 63.6, 67.9, 68.2, 125.4, 136.0, 141.3, 167.0, 170.8
 IR (neat) 2943, 2866, 1768, 1709, 1637, 1433, 1398, 1319, 1296, 1169, 1128, 1016, 945, 872, 816, 716cm^{-1} .

○実施例 7

攪拌機、温度計、冷却管を備えたフラスコに、室温でA-1の50g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの47.5g及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の2.5gを仕込み、均一に溶解させた。この後昇温して、85℃で2時間、95℃で1時間攪拌した。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

得られた重合体を含む粘ちよう液体10gにトルエン5gを加え、これを1ℓビーカーにて強く攪拌されている500mlのメタノール中に少量ずつ滴下し、メタノール中に析出した固体を濾別したのち、固体を減圧にて溶剤乾燥させ、3.2gの重合体を得た。これをP-1という。P-1の同定データは以下の通りであった。

P-1 (白色固体) 溶液粘度95mPas/25℃ (50wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=650$, $M_w=32100$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.40-1.90 (6H, br m), 2.10-2.45 (5H, br m), 3.50-3.80 (2H, br m), 3.90-4.40 (2H, br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 19.9, 21.3, 36.1, 36.4, 41.2, 61.7, 141.5, 170.6, 174.0

IR (KBr) 2944, 1739, 1707, 1432, 1398, 1320, 1245, 1159, 1076, 1015, 945, 739, 716cm^{-1} .

○実施例 8

実施例 7 において、A-1の50gの代わりに、メチルメタクリレート (以下MAという) の25g (0.25モル) 及びA-1の25g (0.10モル) を使用した。以外は実施例 7 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残

存単量体はなかった。

実施例7と同様に精製を行い、3.5gの重合体を得た。これをP-2という。P-2の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中のA-1とMMAの割合は、 $\text{A-1:MMA}=2.9:7.1$ (モル比)であった。

P-2 (白色固体) 溶液粘度172mPas/25°C (50wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=5600$, $M_w=16200$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.80-1.30 (br m), 1.40-2.20 (br m), 2.25-2.45 (br m), 3.45-3.85 (br m), 3.95-4.30 (br m);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 16.5, 17.8, 20.0, 21.3, 35.9, 44.5, 44.9, 51.7, 54.4, 61.8, 141.7, 170.7, 176.8, 177.8

IR (KBr) 2950, 1734, 1709, 1434, 1399, 1243, 1149, 1078, 991, 945, 748, 716 cm^{-1} .

○実施例9

実施例8において、A-1の25gに代え、A-2の25g (0.095モル)を使用した以外は実施例8と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

実施例7と同様に精製を行い、3.5gの重合体を得た。これをP-3という。P-3の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中のA-2とMMAの割合は、 $\text{A-2:MMA}=2.8:7.2$ (モル比)であった。

P-3 (白色固体) 溶液粘度451mPas/25°C (50wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=8000$, $M_w=24100$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.75-1.35 (br m), 1.40-2.20 (br m), 2.25-2.45 (br m), 3.40-3.80 (br m), 4.80-5.20 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 16.5, 17.3, 17.5, 18.7, 19.9, 21.3, 41.3, 44.5, 44.8, 51.7, 54.3, 68.9, 141.5, 170.6, 177.8, 178.0

IR (KBr) 2991, 2949, 1733, 1712, 1434, 1402, 1385, 1243, 1149, 1033, 989, 912, 746, 717 cm^{-1} .

○実施例 10

実施例 8 において、A-1 の 25g に代え、A-3 の 25g (0.085 モル) を使用した以外は実施例 8 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

実施例 7 と同様に精製を行い、3.9g の重合体を得た。これを P-4 という。P-4 の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中の A-3 と MMA の割合は、A-3 : MMA = 2.2 : 7.8 (モル比) であった。

P-4 (白色固体) 溶液粘度 373mPas/25°C (50Wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=7500$, $M_w=24700$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.80-1.30 (br m), 1.40-2.20 (br m), 2.25-2.45 (br m), 3.50-3.85 (br m), 4.00-4.30 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 16.4, 17.7, 18.6, 19.9, 21.2, 36.6, 44.4, 44.8, 51.7, 54.2, 63.4, 68.0, 141.5, 170.9, 176.8, 177.7

IR (KBr) 2951, 1734, 1708, 1435, 1400, 1243, 1148, 1018, 989, 945, 843, 750, 716cm^{-1} .

○実施例 11

実施例 8 において、A-1 の 25g に代え、M-1 の 25g (0.095 モル) を使用した以外は実施例 8 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

実施例 7 と同様に精製を行い、4.1g の重合体を得た。これを P-5 という。P-5 の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中の M-1 と MMA の割合は、M-1 : MMA = 2.9 : 7.1 (モル比) であった。

P-5 (白色固体) 溶液粘度 663mPas/25°C (50Wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=6300$, $M_w=17900$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.70-1.50 (br m), 1.65-2.20 (br m), 2.25-2.45 (br m), 3.50-3.90 (br m), 3.95-4.30 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 16.4, 18.6, 19.9, 21.2, 35.7, 44.4, 44.8, 45.4

, 50.6, 54.3, 62.1, 141.7, 170.5, 176.8, 177.7
IR(KBr) 2993, 2950, 1732, 1709, 1485, 1434, 1399, 1362, 1271, 1242, 1191,
1148, 1076, 993, 945, 748, 716 cm^{-1} .

○実施例 1 2

実施例 8 において、MMA 25g に代え、ブチルアクリレート (以下 BA という) 25g (0.195 モル) を使用した以外は実施例 8 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

得られた重合体を含む粘ちょう液体 10g にトルエン 5g を加え、これを 1ℓ ビーカーにて強く攪拌されている 500ml のメタノール中に少量ずつ滴下したが、メタノール中に固体は析出せず、攪拌を止めると粘稠液体がビーカー下部に溜まった。当該粘稠液体を減圧にて溶剤乾燥させ、重合体 1.2g を得た。これを P-6 という。P-6 の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中の A-1 と BA の割合は、A-1 : BA = 3.3 : 6.7 (モル比) であった。

P-6 (粘稠液体) 溶液粘度 63mPas/25°C (50Wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=9800$, $M_w=41900$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.80-1.05 (br m), 1.20-2.15 (br m), 2.15-2.45 (br m), 3.60-3.85 (br m), 3.85-4.40 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 13.7, 19.1, 20.0, 21.3, 30.6, 36.2, 36.4, 41.4, 61.8, 64.4, 141.6, 170.6, 174.0, 174.4

IR(KBr) 2959, 2874, 1735, 1710, 1433, 1398, 1248, 1164, 1119, 1063, 1016, 945, 739, 721 cm^{-1} .

○実施例 1 3

実施例 8 において、MMA 25g に代え、スチレン (以下 St という) 25g (0.240 モル) を使用した以外は実施例 8 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

実施例 7 と同様に精製を行い、3.9g の重合体を得た。これを P-7 という。P-7 の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中の A-1 と St の割合は、A-1 : St = 2.9 : 7.1 (モル比) であった。

P-7 (白色固体) 溶液粘度92mPas/25℃ (50Wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=6600$, $M_w=22700$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.80-2.00 (br m), 2.20-2.45 (br m), 3.30-4.20 (br m), 6.40-7.40 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 19.9, 21.2, 36.1, 40.8, 60.9, 125.2, 125.9, 128.0, 128.1, 129.0, 141.5, 170.5, 175.2

IR(KBr) 3026, 2934, 1735, 1709, 1494, 1452, 1432, 1397, 1370, 1244, 1152, 1113, 1074, 1017, 945, 762, 701cm^{-1} .

○実施例 14

実施例 8 において、A-1 の 25g を 45g (0.181 モル) に変更し、MMA の代わりに BA の 5g (0.039 モル) を使用し、又プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 49g に変更し、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を 1.0g に変更した以外は実施例 8 と同様の方法により重合を行った。反応後において、ほとんど残存単量体はなかった。

実施例 7 と同様に精製を行い、2.0g の重合体を得た。これを P-8 という。P-8 の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中の A-1 と BA の割合は、A-1 : BA = 8.2 : 1.8 (モル比) であった。

溶液粘度138mPas/25℃ (50Wt% トルエン溶液)、分子量 ($M_n=8200$, $M_w=33800$)

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.85-1.05 (br m), 1.20-2.10 (br m), 2.10-2.55 (br m), 3.60-3.85 (br m), 3.85-4.40 (br m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 13.7, 19.0, 20.0, 21.2, 30.5, 36.1, 36.4, 41.2, 61.7, 64.3, 141.5, 170.6, 174.0

IR(KBr) 2943, 2864, 1738, 1706, 1432, 1398, 1321, 1244, 1160, 1114, 1077, 1015, 944, 876, 824, 739, 715cm^{-1} .

○実施例 15

実施例 8 において、A-1 の 25g の代わりに M-1 の 20g (0.076 モル) を使用し、MMA を 30g (0.300 モル) に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 50g に、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を 0.

25 gに変更した以外は実施例8と同様の方法により重合を行った。反応後に於いて、ほとんど残存単量体はなかった。

得られた重合体を含む粘稠液体10 gにトルエン5 gを加え、これを1ℓビーカーにて強く攪拌されている500 mlのメタノール中に少量ずつ滴下したが、メタノール中に固体は析出せず、攪拌を止めると粘稠液体がビーカー下部に溜まった。当該粘稠液体を減圧にて溶剤乾燥させ、3.0 gの重合体を得た。これをP-9という。P-9の同定データは以下の通りであった。又、 $^1\text{H-NMR}$ により求めた、重合体中のM-1とMMAの割合は、M-1 : MMA = 2.0 : 8.0 (モル比)であった。

溶液粘度644mPas/25°C (50wt%トルエン溶液)、分子量 ($M_n=26200$, $M_w=70800$)
 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 0.70-1.50 (br m), 1.65-2.15 (br m), 2.25-2.60 (br m), 3.50-3.70 (br m), 3.70-3.90 (br m), 3.95-4.20 (br m)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 16.3, 18.6, 19.9, 21.2, 35.6, 44.4, 44.8, 51.7, 52.5, 54.3, 62.1, 141.6, 170.7, 176.9, 177.8, 178.1
IR (KBr) 2994, 2949, 1734, 1709, 1485, 1434, 1399, 1362, 1271, 1243, 1192, 1147, 1076, 993, 966, 945, 843, 748, 716cm^{-1} .

○実施例16

実施例1で得られたアクリレートA-1の70部、ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート(約20重量%)とヘキサアクリレート(約80重量%)の混合物〔東亜合成(株)製、アロニックスM-400〕の30部を常法に従い混合して活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

得られた組成物について、下記の方法に従い、硬化性、耐候性、耐摩耗性及び密着性を評価した。それらの結果を表2に示す。

・硬化性

基材としてボンデライト鋼板(日本テストパネル社製PB-144)を使用し、得られた組成物を基材に膜厚10 μ で塗工し、120 W/cm集光型高圧水銀灯(1灯)下を5 m/minのコンベアスピードで通過させ、手で触れて表面のタックが無くなるまでのパス回数で評価した。

・耐候性

基材として日本テストパネル社製白色塩ビ板を使用し、得られた組成物を基材に膜厚 10μ で塗工し、 120 W/cm 集光型高圧水銀灯(1灯、高さ 10 cm)下を 5 m/min のコンベアスピードで通過させ、手で触れて表面のタックが無くなるまで硬化させたものを試験体とした。

加速暴露促進試験機としてスガ試験機(株)製デューパネル光コントロールウェザーメーターDPWL-5Rを用い、試験体を6時間湿潤条件($100\% \text{ RH}/40^\circ\text{C}$)及び6時間照射条件($30\text{ W/m}^2/40^\circ\text{C}$)にさらし、これを交互に繰り返して 500 hr 行い、目視による外観の変化及び色差計による変色を評価した。色差計は、日本電色製シグマ80を用いた。表2において、外観の変化における○、△及び×は、以下の意味を示す。

○：クラック発生無し。△：若干のクラックが発生。×：塗膜全体にクラック発生。

・耐摩耗性

基材として日本テストパネル社製ポリカーボネート板を使用し、得られた組成物を基材に膜厚 10μ で塗工し、 120 W/cm 集光型高圧水銀灯(1灯、高さ 10 cm)下を 5 m/min のコンベアスピードで通過させ、手で触れて表面のタックが無くなるまで硬化させたものを試験体とした。

#000のステールウールを直径 25 mm の円筒先端に装着し、水平に置いた試験体の硬化膜に接触させ、 1.0 kg 荷重で5回転(20 rpm)し、傷の付着程度を目視にて観察した。表2における◎、○、△及び×は、以下の意味を示す。

◎：サンプル表面に傷が付いていない。○：サンプル表面に少し傷が付く。△：サンプル表面にかなり傷が付く。×：傷の部分の基材表面が露出する。

・密着性

耐摩耗性試験で使用した試験体と同様のものを使用し、JISK-5400の試験法に従って、セロハンテープ剥離にて、 100 升中の残存した升目により以下の○、△及び×のように評価した。

基材としては、日本テストパネル社製ポリカーボネート板を使用した。
○： 90 以上。△： $10-90$ 。×： 10 以下

・臭気

組成物の硬化直後の硬化膜の臭いをかぎ、以下のように評価した。

○：ほとんど臭気なし。△：わずかに臭気有り。×：臭気がある。××：強い臭気がある。

○実施例 17～同 21

実施例 1～同 3 で得られた A-1～A-3 を使用して、表 1 に示す配合物及び組成に従った以外は実施例 16 と同様にして、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

得られた各組成物について、実施例 16 と同様の方法により評価した。それらの結果を表 2 に示す。

【表 1】

実施例	A-1	A-2	A-3	M-400 1)	M-1600 2)	M-8060 3)	M-309 4)	Irg184 5)	チヌピン 6)	チヌピン 7)
16	70			30						
17		30		60			10	0.5		
18			80		20					
19	40			30		30			0.2	0.2
20	20			60	20				0.5	0.5
21		30			30		40		0.5	0.5

1) M-400：東亜合成(株)製アロニックスM-400、ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート(約20重量%)とヘキサアクリレート(約80重量%)の混合物

2) M-1600：東亜合成(株)製アロニックスM-1600、無黄変型ウレタンジアクリレート

3) M-8060：東亜合成(株)製アロニックスM-8060、ポリエステルポリアクリレート

- 4) M-309: 東亜合成(株) 製アロニックスM-309、トリメチロールプロパン
トリアクリレート
- 5) Irg184: チバガイギー(株) 製イルガキュア184、ヒドロキシシクロヘ
キシルアセトフェノン (光重合開始剤)
- 6) チヌビン144: チバガイギー(株) 製、TINUVIN144 [2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-
ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペ
リジル)] (光安定剤)
- 7) チヌビン328: チバガイギー(株) 製、TINUVIN328 [2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-
ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール] (紫外線吸収剤)

【表2】

実施例	硬化性 (パス)	耐候性		耐摩耗性	密着性	臭気
		外観	ΔE 色差			
16	3	○	1.0	○	○	○
17	2	○	1.5	◎	○	△
18	3	○	0.8	○	○	○
19	2	○	1.1	◎	○	○
20	3	○	0.8	◎	○	○
21	4	○	0.5	◎	○	○

○実施例22～同24

実施例4～同6で得られたM-1～M-3を使用して、表3に示す配合物及び組成に従った以外は実施例16と同様にして、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

得られた各組成物について、実施例16と同様の方法により、硬化性、耐摩耗性、密着性及び臭気を評価した。それらの結果を表3に示す。又、これら組成物は、実施例16～21と同等の耐候性を有するものであった。

【表 3】

実施例	M-1	M-2	M-3	M-400	M-8060	硬化性 (バス)	耐摩 耗性	密着 性	臭気
2 2	50			50		2	○	○	○
2 3		70		30		2	○	○	○
2 4			30		70	3	○	○	○

○比較例 1～3

表 4 に示す配合物及び組成に従った以外は実施例 1 6 と同様にして、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

得られた各組成物について、実施例 1 6 と同様の方法により評価した。それらの結果を表 5 に示す。

【表 4】

比較 例	M- 120 8)	ビスコート #190 ⁹⁾	M- 400	M- 1600	M- 8060	M- 309	Irg 184	ベンゾ エノン	チヌピン 144	チヌピン 328
1	8 0			2 0			1	1		
2	4 0		3 0		3 0		2		0.5	0.5
3		3 0		3 0		4 0	2		0.5	0.5

8) M-120 : 東亜合成(株)製アロニックスM-120、エチレンオキシド2モル変性2-エチルヘキシルアクリレート

9) ビスコート#190 : 大阪有機化学工業(株)製、エトキシエトキシエチルアクリレート

【表 5】

比較例	硬化性 (パス)	耐候性		耐摩耗性	密着性	臭 気
		外観	ΔE 色差			
1	4	×	7.5	△	△	××
2	5	△	3.2	○	○	×
3	4	△	3.6	△	△	×

○実施例 25～32

東亜合成(株)製アロニックスM-305(ペンタエリスリトールトリアクリレート)の9gにP-1の1gを添加し、80℃で攪拌し溶解させ活性エネルギー線硬化型組成物を得た(実施例25)。

又、表6に示す組成に変更する以外は、実施例25と同様にして活性エネルギー線硬化型組成物を製造した(実施例26～32)。

得られた組成物について、下記の方法に従い、硬化性、耐溶剤性、鉛筆硬度及び臭気を評価した。それらの結果を表7に示す。又、これら組成物は、実施例16～21と同等の耐候性を有するものであった。

・硬化性

組成物をバーコーター#10を用い、リン酸処理鉄板(日本テストパネル社製PB144)に塗工し、ランプ出力を120W/cmから80W/cmに、コンベア速度を5m/minから10m/minに変更した以外は実施例16と同条件で、紫外線照射により硬化させ、実施例16と同様にパスの回数で評価した。

・耐溶剤性

硬化塗膜を、アセトンをしみ込ませた綿棒でこすり、塗膜が白化又は破れた時点での回数で評価した。

・鉛筆硬度

JISK-5400に従い測定した。

【表 7】

実施例	硬化性 (パス)	耐溶剤性	鉛筆硬度	臭 気
25	4	>50	3H	○
26	2	>50	3H	○
27	5	>50	2H	○
28	6	>50	2H	○
29	6	>50	2H	○
30	6	>50	3H	○
31	8	>50	2H	○
32	7	>50	2H	○
33	5	>50	3H	○
34	5	>50	3H	○

○比較例 4

表 8 に示す配合物及び組成に従った以外は実施例 16 と同様にして、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

得られた各組成物について、実施例 25 と同様の方法により評価した。それらの結果を表 8 に示す。

【表 8】

比較例	M-305	Irg 651 10)	硬化性	耐溶剤性	鉛筆硬度	臭 気
4	100	1	3	>50	3H	×

10) Irg 651 : チバスベジャリティーケミカルズ(株)製イルガキュア651

、ベンジルジメチルケタール

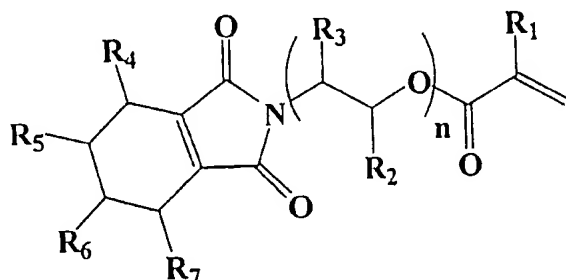
産業上の利用の可能性

本発明のイミド(メタ)アクリレートは容易に製造することができ、又活性エネルギー線の照射により容易に硬化し、さらに紫外線照射により硬化させる場合においても、光重合開始剤の配合なしでも優れた硬化性を有する。さらにその硬化物は、臭気がほとんどなく、優れた耐候性を有する上、耐摩耗性及び密着性に優れるものである。

本発明イミド(メタ)アクリレートの及び該イミド(メタ)アクリレートを構成単量体とする重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物は、上記の特性を有し、優れた特性を有するものとして、コーティング剤、接着剤及び成形材料等に利用することができ、塗料、接着剤及びプラスチック成形技術で利用できるものである。

請求の範囲

1. 下記式で表されるイミド(メタ)アクリレート。



〔但し、式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 はH又は CH_3 であり、1分子中の R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ同一でも異なっても良い。 $R_4 \sim R_7$ はH又は C_mH_{2m+1} で、 $m=1 \sim 6$ であり、1分子中の $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ同一でも異なっても良い。又 $n=1 \sim 4$ である。〕

2. $R_3 \sim R_7$ がHである 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレート。

3. 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレート及び当該イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートを含有する活性エネルギー線硬化型組成物。

4. 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートと当該イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートの構成割合が5～95重量%：95～5重量%である 請求の範囲第3項の活性エネルギー線硬化型組成物。

5. 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートと当該イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートの構成割合が5～50重量%：95～50重量%である 請求の範囲第3項の活性エネルギー線硬化型組成物。

6. 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートを構成単量体単位とする重合体。

7. 請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートとその他のエチレン性不飽和結合を有する化合物を構成単量体単位とする重合体。

8. イミド(メタ)アクリレートが 請求の範囲第2項のイミド(メタ)アクリレートである 請求の範囲第6項又は第7項の重合体。

9. 数平均分子量が1,000~100,000である請求の範囲第6項又は第7項の重合体。

10. エチレン性不飽和結合を有する化合物が炭素数1~8のアルキル(メタ)アクリレートである請求の範囲第7項の重合体。

11. 構成単量体単位である請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートと炭素数1~8のアルキル(メタ)アクリレートのモル比が1~9:9~1である請求の範囲第10項の重合体。

12. エチレン性不飽和結合を有する化合物がスチレンである請求の範囲第7項の重合体。

13. 構成単量体単位である請求の範囲第1項のイミド(メタ)アクリレートとスチレンのモル比が2~5:8~5である請求の範囲第12項の重合体。

14. 請求の範囲第6項又は第7項の重合体を含有する活性エネルギー線硬化型組成物。

15. 請求の範囲第6項又は第7項の重合体と(メタ)アクリレートを含有する活性エネルギー線硬化型組成物。

16. 重合体と(メタ)アクリレートの構成割合が5~95重量%:95~5重量%である請求の範囲第15項の活性エネルギー線硬化型組成物。

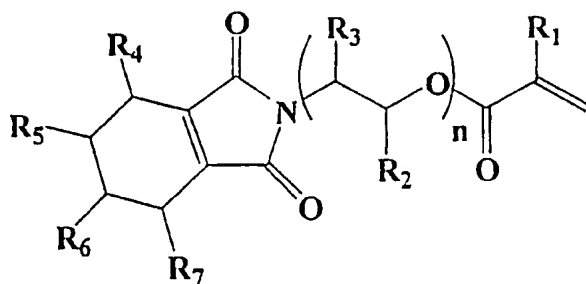
補正書の請求の範囲

[1998年10月21日(21.10.98)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1, 2及び4-16は取り下げられた；出願当初の請求の範囲3は補正された；新しい請求の範囲17-25が加えられた。(3頁)]

1. (削除)

2. (削除)

3. (補正後) 下記式で表されるイミド(メタ)アクリレート又は該イミド(メタ)アクリレートを構成単量体単位とする重合体と、該イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートとを含有してなる活性エネルギー線自己硬化型組成物。



[但し、式において、 R_1 , R_2 及び R_3 は H 又は CH_3 であり、1 分子中の R_1 , R_2 及び R_3 は、それぞれ同一でも異なっても良い。 $R_4 \sim R_7$ は H 又は $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で、 $m=1 \sim 6$ であり、1 分子中の $R_4 \sim R_7$ は、それぞれ同一でも異なっても良い。又 $n=1 \sim 4$ である。]

4. (削除)

5. (削除)

6. (削除)

7. (削除)

8. (削除)

9. (削除)

10. (削除)

11. (削除)

12. (削除)

13. (削除)

14. (削除)

15. (削除)

16. (削除)

17. (追加) (メタ) アクリレートが1分子中に(メタ) アクリロイル基を2個以上有するものである請求の範囲第3項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

18. (追加) イミド(メタ) アクリレートの $R_3 \sim R_7$ がHである請求の範囲第3項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

19. (追加) イミド(メタ) アクリレート又は該イミド(メタ) アクリレートを構成単量体単位とする重合体と当該イミド(メタ) アクリレート以外の(メタ) アクリレートの構成割合が5~95重量% : 95~5重量%である請求の範囲第3項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

20. (追加) イミド(メタ) アクリレートを構成単量体単位とする重合体の数平均分子量が1,000~100,000の重合体である請求の範囲第3項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

21. (追加) イミド(メタ) アクリレートを構成単量体単位とする重合体がイミド(メタ) アクリレートの単独重合体又は他のエチレン性不飽和結合を有する化合物との共重合体である請求の範囲第3項記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

22. (追加) エチレン性不飽和結合を有する化合物が炭素数1~8のアルキル(メタ) アクリレートである請求の範囲第21項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

23. (追加) 共重合体を構成するイミド(メタ) アクリレートと炭素数1~8のアルキル(メタ) アクリレートのモル比が1~9 : 9~1である請求の範囲第2

2項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

24. (追加) エチレン性不飽和結合を有する化合物がスチレンである請求の範囲第21項記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

25. (追加) 共重合体を構成するイミド(メタ)アクリレートとスチレンのモル比が2~5:8~5である請求の範囲第24項記載の活性エネルギー線自己硬化型組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07D209/48, C08F220/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07D209/48, C08F220/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-284514, A (Henkel KGaA), 15 November, 1989 (15. 11. 89), Full text & EP, 334155, A & DE, 3809418, A & AU, 8931501, A & NO, 8901177, A & DK, 8901329, A & BR, 8901276, A & US, 5006621, A	1-16
X	JP, 62-205108, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 9 September, 1987 (09. 09. 87), Full text (Family: none)	1-16
X	JP, 55-160010, A (CIBA-Geigy AG.), 12 December, 1980 (12. 12. 80), Full text & EP, 21019, A & US, 4626497, A & JP, 2-96170, A	1-16
X	US, 5523152, A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 4 July, 1996 (04. 07. 96), Column 18	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 1998 (13. 08. 98)

Date of mailing of the international search report
25 August, 1998 (25. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5580647, A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 3 December, 1996 (03. 12. 96), Column 28	1-16
Y	JP, 1-242569, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 September, 1989 (27. 09. 89), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP, 63-218970, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 September, 1988 (12. 09. 88), Full text & US, 4686166, A	1-16
Y	JP, 62-81643, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 April, 1987 (15. 04. 87), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP, 61-156145, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 July, 1986 (15. 07. 86), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP, 3-68609, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 March, 1991 (25. 03. 91), Full text (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02737

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁶ C 07 D 209/48, C 08 F 220/36

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁶ C 07 D 209/48, C 08 F 220/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 1-284514, A (ヘンケル・コマンデイトゲゼルシャフト・アウフ・アクティーン), 15. 11月. 1989 (15. 11. 89), 全文&EP, 334155, A&DE, 3809418, A&AU, 8931501, A&NO, 8901177, A&DK, 8901329, A&BR, 8901276, A&US, 5006621, A	1-16
X	J P, 62-205108, A (日立化成工業株式会社), 9. 9月. 1987 (09. 09. 87), 全文 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13. 08. 98

国際調査報告の発送日

25.08.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
富永 保

4 C 9159

電話番号 03-3581-1101 内線 3454

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 55-160010, A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト), 12. 12月. 1980 (12. 12. 80), 全文&EP, 21019, A&US, 4626497, A&J P, 2-96170, A	1-16
X	US, 5523152, A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 4. 7月. 1996 (04. 07. 96), Column18	1-16
X	US, 5580647, A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 3. 12月. 1996 (03. 12. 96), Column28	1-16
Y	J P, 1-242569, A (日本化薬株式会社), 27. 9月. 1989 (27. 09. 89), 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 63-218970, A (日立化成工業株式会社), 12. 9月. 1988 (12. 09. 88), 全文&US, 4686166, A	1-16
Y	J P, 62-81643, A (日立化成工業株式会社), 15. 4月. 1987 (15. 04. 87), 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 61-156145, A (日立化成工業株式会社), 15. 7月. 1986 (15. 07. 86), 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, 3-68609, A (日本化薬株式会社), 25. 3月. 1991 (25. 03. 91), 全文 (ファミリーなし)	1-16